Étude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol

B. DABIN

Laboratoire de pédologie appliquée S.S.C. Bondy
Avec la collaboration de Mme GAVINELLI pour les analyses

I. — INTRODUCTION.

L'importance de l'étude de la matière organique dans les sols tropicaux et méditerranéens a conduit les chercheurs de l'O.R.S.T.O.M. à s'intéresser depuis déjà de nombreuses années au dosage de l'humus dans les sols.

A part quelques cas spéciaux, les matières organiques sont généralement peu abondantes et bien décomposées. Cette caractéristique d'ensemble a permis l'utilisation pour l'analyse en série d'une technique mise au point par C. THOMANN en 1963 et qui consiste en une seule extraction directe au pyrophosphate de soude à pH = 9,8. D'après cet auteur les néosynthèses d'humus sont faibles à ce pH, et l'extraction est assez complète. Cette technique a donné satisfaction dans de nombreux sols généralements pauvres en humus, mais nous verrons plus loin que dans d'autres cas l'extraction est incomplète.

La méthode publiée en 1966 par DUCHAUFOUR et JACQUIN représente un important progrès.

La séparation préalable des matières légères (non décomposées) par densité (alcool-bromoforme) s'avère très utile dans certains sols tempérés, et évite le contact de ces matières organiques avec les réactifs alcalins susceptibles de fabriquer de l'humus en présence d'oxygène (dissolution des produits organiques et condensations oxydatives), d'autre part les extraits successifs à pH croissant (pH 7, pH 9, pH 12) permettent d'atteindre des fractions humiques de plus en plus polymérisées Cette technique a été appliquée par un certain nombre de chercheurs, et nous la considérons comme une méthode de référence ; cependant elle n'est pas d'un emploi très aisé en série et elle présente parfois des difficultés (entraînement des particules minérales avec la matière organique, dissolution d'une partie des matières humiques, etc...), enfin son intérêt est plus limité dans le cas des sols pauvres en matière légère.

Dans les divers extraits on effectue le dosage du carbone par oxydation sulfo-chromique après séparation des fractions humiques et fulviques (pH = 1), on peut également doser le carbone des fractions légères.

En ce qui concerne le résidu non extractible par les réactifs alcalins et fortement lié à la matière minérale, on peut aussi déterminer son taux de carbone total. On a ainsi une estimation de ce que l'on définit sous le nom d'humine.

Pour déterminer l'humine, il faut donc d'une part éliminer les matières légères et d'autre part extraire l'humus soluble dans les alcalis de la façon la plus complète possible.

Cette détermination est possible dans le cas de la méthode DUCHAUFOUR, mais avec l'ancienne technique simple au pyrophosphate on confondait généralement résidu total non humifié et humine.

Le but du présent travail est de rechercher une technique simple permettant d'extraire la matière humique le plus complètement possible, et de déterminer l'humine.

II. — RECHERCHE D'UNE TECHNIQUE D'EXTRACTION TOTALE DES MATIERES HUMIQUES SOLUBLES.

2.1. COMPARAISON DE LA METHODE TIURIN ET DE LA METHODE PYROPHOSPHATE.

C. THOMANN a appliqué la méthode de TIURIN à de nombreux échantillons analysés par la méthode du pyrophosphate simple. Dans la plupart des cas la méthode TIURIN a permis d'extraire des quantités de matières humiques deux à trois fois supérieures.

Cependant les rapports $\frac{\text{acide fulvique}}{\text{acide humique}}$ restent relativement constants et dans le cas des sols neutres et bien saturés, il existe une analogie entre les fractions TIURIN et les fractions obtenues par électrophorèse sur l'extrait pyrophosphate. Ceci tend à montrer que la différence entre les deux méthodes réside principalement dans l'intensité du pouvoir d'extraction, mais que la nature même des composés extraits n'est pas fortement modifiée.

En conséquence, pour obtenir le maximum d'extrait humique nous avons cherché à appliquer une technique inspirée de la méthode TIURIN et qui consiste à effectuer un prétraitement acide suivi d'une série d'extraits alcalins jusqu'à épuisement total de l'humus soluble.

2.2. ESSAIS DE TRAITEMENTS ACIDES ET BASIQUES SUR DIVERS TYPES DE SOL.

Les échantillons étudiés sont les suivants :

— Sol argileux et calcaire de Tunisie (CO_3Ca = 18,5 %) - n° 1351 ;
— Sol argileux non calcaire, bien saturé (S = 48,9 m.é.) - n° 1031 ;
— Sol ferrallitique de République Centrafricaine, acide, avec matière organique bien décomposée - n° Ka 541 ;
— Sol hydromorphe de R.C.A., acide avec matière organique abondante et mal décomposée - n° Kc 431.

2.2.1. SOLS CALCAIRES ET NEUTRES DE TUNISIE.

2.2.1.1. Sols argileux calcaires de Tunisie - n° 1351.

Divers essais de décalcification ont été testés, suivis d'extractions à la soude 0,1 N. L'acide sulfurique seul employé par agitation et centrifugation s'est révélé peu efficace du fait de la faible solubilité de SO_4Ca, qui empêche l'extraction de l'humus par la soude.

On a employé en alternance acide phosphorique et acide sulfurique de normalité légèrement supérieure au taux calculé du calcium du sol. Cette opération est suivie de lavages à l'eau, mais sans parvenir à une extraction importante de l'humus par la soude. L'acide phosphorique a été augmenté progressivement, passant à trois fois, puis six fois le taux de calcium calculé du sol, c'est dans ce dernier cas seulement que l'extraction de l'humus à la soude s'est révélée aussi efficace que l'extraction au pyrophosphate de soude.

Les tableaux et graphique 1, 2 et 3 montrent l'efficacité croissante de la soude au fur et à mesure de la décalcification. Ils montrent aussi comment le pyrophosphate permet de terminer l'extraction même dans un sol incomplètement décalcifié. Les graphiques et tableaux 4 et 5 montrent que le pyrophosphate avec ou sans décalcification préalable donne des résultats comparables à ceux de la soude sur un sol complètement décalcifié.

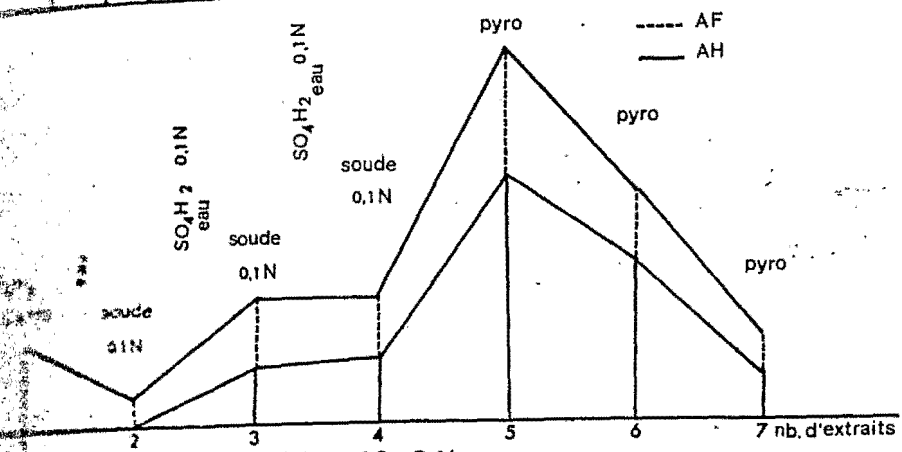
Dans tous les cas, plusieurs extractions sont nécessaires pour aboutir à l'extraction totale. L'observation des graphiques 3, 4 et 5 montre que les divers extraits diminuent régulièrement en quantité et tendent à devenir très faibles au quatrième extrait alcalin ; même s'ils ne sont pas totalement nuls, on peut à ce moment considérer l'extraction comme terminée.

Il est extrêmement intéressant de constater que, malgré des traitements très variés (alternance acide, soude, pyro, etc...), la somme des différents extraits d'acides humiques reste pratiquement constante ; elle est donc fonction de la quantité réelle d'acide humique du sol et non de la nature des réactifs utilisés.

En ce qui concerne la somme des acides fulviques, elle est un peu plus variable. Au cours des traitements 1, 2, 3 et 4 il peut s'être produit quelques pertes dans les extraits acides ou au cours des lavages à l'eau. En ce qui concerne l'essai n° 5, il manque environ 0,5 ‰ de carbone d'acide fulvique, mais cela correspond à la quantité qui est extraite au cours de la décalcification et c'est peut-être une fraction plus particulièrement liée au calcaire.

TABLEAU 1. — *Extractions successives des matières humiques après différents traitements acides*

		eau	200 ml NaOH 0,1 N	SO_4H_2 0,1 N	eau	NaOH 0,1 N	SO_4H_2 0,1 N	eau	NaOH 0,1 N	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	Somme
AF	5	non dosé	0	non dosé		0,23	non dosé		0,28	0,99	0,64	0,19	2,33
AH	5,11		0,11			0,28			0,20	0,49	0,26	0,17	1,88

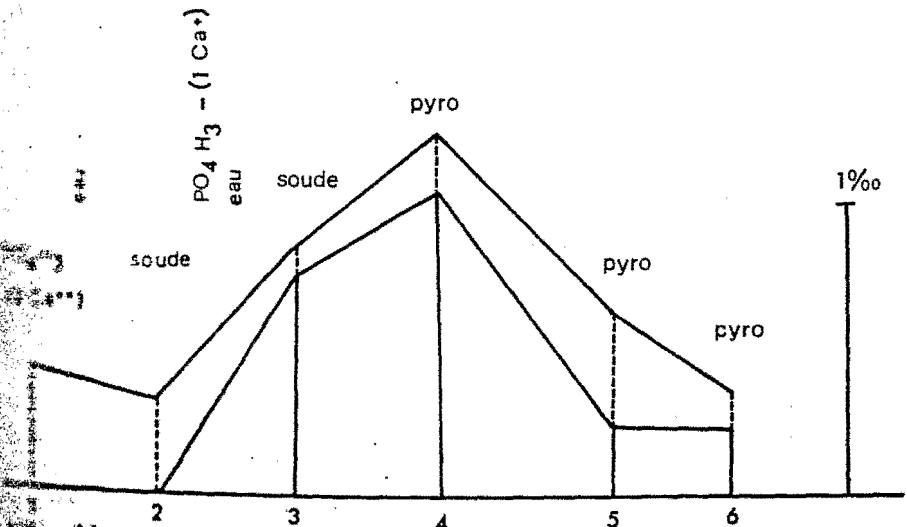


ε AF = 1,8 C °/₀₀.

GRAPHIQUE 1. — *Extraits humiques successifs sur sol calcaire avec décalcification ménagée*

TABLEAU 2. — *Extractions successives des matières humiques après différents traitements acides*

	200 ml PO_4H_3 N	eau	NaOH 0,1 N	200 ml PO_4H_3 N	eau	NaOH 0,1 N	(NaOH) (0,1N)	pyro-phosphate	pyro-phosphate	pyro-phosphate	Somme
AF	3	non dosé	0	non dosé		0,78	très faible	1,08	0,24	0,26	2,36
AH	3,41		0,34			0,09		0,2	0,4	0,12	1,6

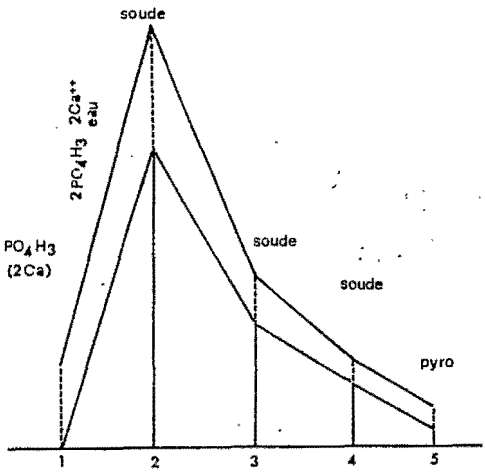


ε AF = 1,6 C °/₀₀.

GRAPHIQUE 2. — *Extraits humiques successifs sur sol calcaire avec décalcification ménagée*

TABLEAU 3. — *Extractions successives des matières humiques après différents traitements acides*

	180 ml PO_4H_3 2 M	180 ml PO_4H_3 2 M	180 ml PO_4H_3 2 M	eau	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	pyro-phosphate	Somme
C ‰ AH	0	non dosé	non dosé	non dosé	1,5	0,62	0,29	0,08	2,49
C ‰ AF	0,43				0,65	0,26	0,13	0,13	1,6

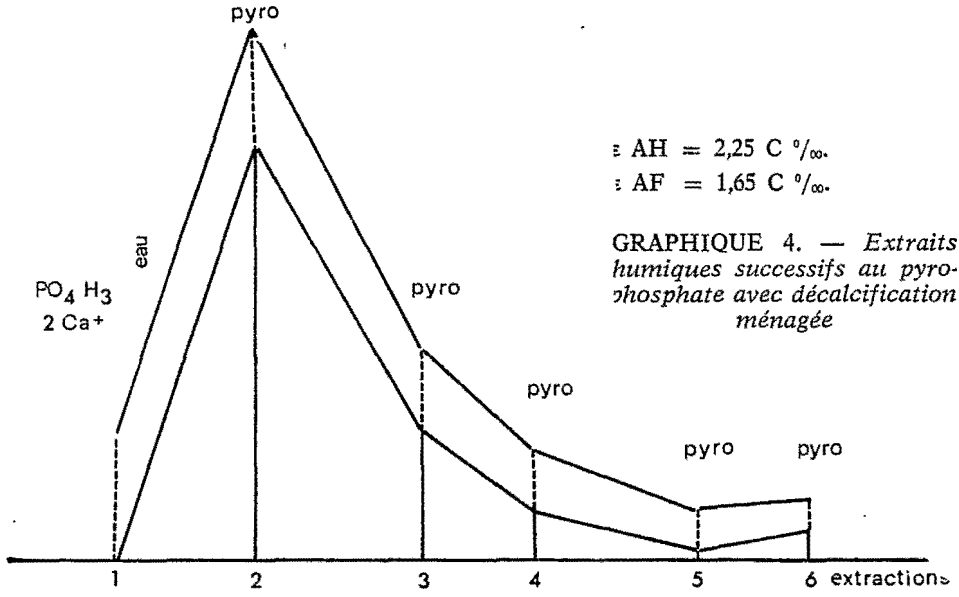


ε AH = 2,49 C ‰.
ε AF = 1,6 C ‰.

GRAPHIQUE 3. — *Extraits humiques à la soude sur sol calcaire, avec forte décalcification*

TABLEAU 4. — *Extractions successives des matières humiques après prétraitement acide*

	360 ml PO_4H_3 M	eau	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	pyro-phosphate 0,1 M	Somme
C ‰ AH	0	non dosé	1,5	0,44	0,17	0,04	0,1	2,25
C ‰ AF	0,45		0,4	0,33	0,22	0,13	0,12	1,65



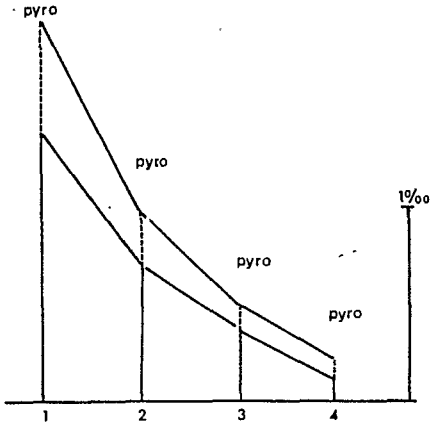
ε AH = 2,25 C ‰.
ε AF = 1,65 C ‰.

GRAPHIQUE 4. — *Extraits humiques successifs au pyrophosphate avec décalcification ménagée*

TABLEAU 5. — *Extractions successives des matières humiques sans prétraitement acide*

	Pyrophosphate	Pyrophosphate	Pyrophosphate	Pyrophosphate	Somme
C°/oo AH	1,4	0,69	0,34	0,11	2,54
AF	0,58	0,30	0,15	0,09	1,12

Il manque AF extrait en milieu acide



ε AH = 2,54 C °/oo.
ε AF = 1,12 C °/oo.

GRAPHIQUE 5. — *Extraits humiques successifs au pyrophosphate sur sol calcaire sans décalcification*

En conclusion de ces premiers essais, dans un sol calcaire plusieurs extraits successifs à la soude après décalcification complète, donnent une quantité d'acide humique comparable à plusieurs extraits au pyrophosphate avec ou sans décalcification. La méthode par épuisement permet donc d'obtenir une certaine constance des résultats malgré la variation des réactifs utilisés.

2.2.1.2. **Sol argileux calcique non calcaire - n° 1031.**

La même expérience a été réalisée avec un sol calcique non calcaire. On a appliqué d'abord une décalcification ménagée par l'acide phosphorique et sulfurique dilués, suivie d'extraits à la soude, après lavage à l'eau. L'extraction humique s'est avérée incomplète et il a fallu terminer au pyrophosphate de soude (tableau 6).

Puis on a augmenté la quantité d'acide phosphorique ce qui a permis d'extraire davantage d'humus, mais il a fallu en définitive appliquer une solution phosphorique de concentration très excédentaire par rapport au calcium, pour obtenir une extraction à la soude aussi complète que la précédente (tableau 7).

Dans les deux cas, les quantités d'acides humiques sont très voisines (5,07 et 4,87 °/oo), mais les quantités d'acides fulviques assez variables.

Dans le tableau 7, plusieurs extraits acides contenant vraisemblablement des acides fulviques n'ont pas été dosés, ce qui explique le chiffre trop faible.

En conclusion, dans un sol calcique non calcaire on peut effectuer une extraction complète de l'humus avec la soude, mais il faut un prétraitement avec un très large excès d'acide phosphorique (en pratique les mêmes quantités que pour les sols calcaires). En définitive, il semble donc préférable de standardiser la méthode de décalcification et d'utiliser trois traitements successifs à l'acide phosphorique 2 M avec

$$\text{rapport } \frac{\text{sol}}{\text{liquide}} = \frac{1}{5}.$$

Le prétraitement phosphorique agit peut-être sur des liaisons de l'humus avec l'argile autres que le calcium (la solution est fortement colorée en jaune par le fer). Enfin l'acide de normalité 2 M a une densité supérieure à 1 qui lui permet d'extraire assez aisément la plus grande partie des matières organiques légères au cours des différentes opérations de centrifugation et filtration.

TABLEAU 6. — *Extractions successives des matières humiques après différents traitements acides*

	PO_4H_3 25 ml M	eau	200 ml NaOH 0,1 N	200 ml SO_4H_2 0,1 N eau	200 ml NaOH 0,1 N	200 ml SO_4H_2 0,1 N eau	200 ml NaOH 0,1 N	200 ml pyro-phosphate 0,1 M	200 ml pyro-phosphate 0,1 M	200 ml pyro-phosphate 0,1 M	Somme
C ‰ AF	0,2	non dosé	0,16	non dosé	0,11	non dosé	0,13	1,52	0,12	0,09	2,33
C ‰ AH	0		1,9		0,65		0,64	1,22	0,5	0,16	5,07
	décalcification										

TABLEAU 7. — *Extractions successives des matières humiques après différents traitements acides*

	PO_4H_3 50 ml M	PO_4H_3 50 ml M	eau	200 ml NaOH 0,1 N	200 ml NaOH 0,1 N	200 ml PO_4H_3 2 M eau	200 ml NaOH 0,1 N	Somme
C ‰ AF	0,34	non dosé	non dosé	0,20	0,33	non dosé	0,42	1,29
C ‰ AH	0			2,98	0,80		1,08	4,86
	décalcification							

AF non dosé dans les 2e et 3e extraits PO_4H3

2.2.2. SOLS ACIDES DE REPUBLIQUE CENTRAFRICAINE.

Nous avons cherché à appliquer la même méthode à des sols acides, l'un est un sol ferrallitique (mais provenant d'une région avec une saison sèche marquée), l'autre un sol hydromorphe.

2.2.2.1. Essais sur sol ferrallitique (Ka 541).

Deux traitements ont été comparés :

a) un prétraitement phosphorique suivi de plusieurs extraits soude ;

b) plusieurs extraits successifs au pyrophosphate.

TABLEAU 8. — *Comparaison d'extraits humiques à la soude après traitement acide et d'extraits au pyrophosphate sans traitement acide*

	PO_4H_3 2 M 1	PO_4H_3 2 M 2	PO_3H_3 2 M 3	NaOH 0,1 N 1	Total		NaOH 0,1 N 2	NaOH 0,1 N 3	NaOH 0,1 N 4	Somme
C ‰ AF	1,12	0,91	non dosé	0,88	2,91		0,89	0,17	0,06	4,03
C ‰ AH	0	0		5,08	5,08		2,33	0,93	0,58	8,92
				pyro-phosphate 1	Total		pyro-phosphate 2	pyro-phosphate 3	pyro-phosphate 4	Somme
C ‰ AF				2,23	2,23		0,78	0,21	0,03	3,25
C ‰ AH				4,46	4,46		0,73	0,21	0,11	5,51

Comparaison des premiers extraits alcalins - soude et pyrophosphate (tableau 8, graphique 6).

Si nous considérons les quantités d'humus extraites après le premier traitement alcalin (soude ou pyrophosphate, nous constatons qu'elles sont voisines et que les rapports AF/AH sont très voisins (0,55 et 0,5).

Dans le cas du traitement (acide - soude), plus des 2/3 des acides fulviques sont extraits en milieu acide, le 1/3 restant par la soude.

Dans le premier traitement du pyrophosphate, on retrouve une quantité d'acides fulviques comparable à la somme des traitements précédents. Il ne semble donc pas que le prétraitement phosphorique fabrique des acides fulviques.

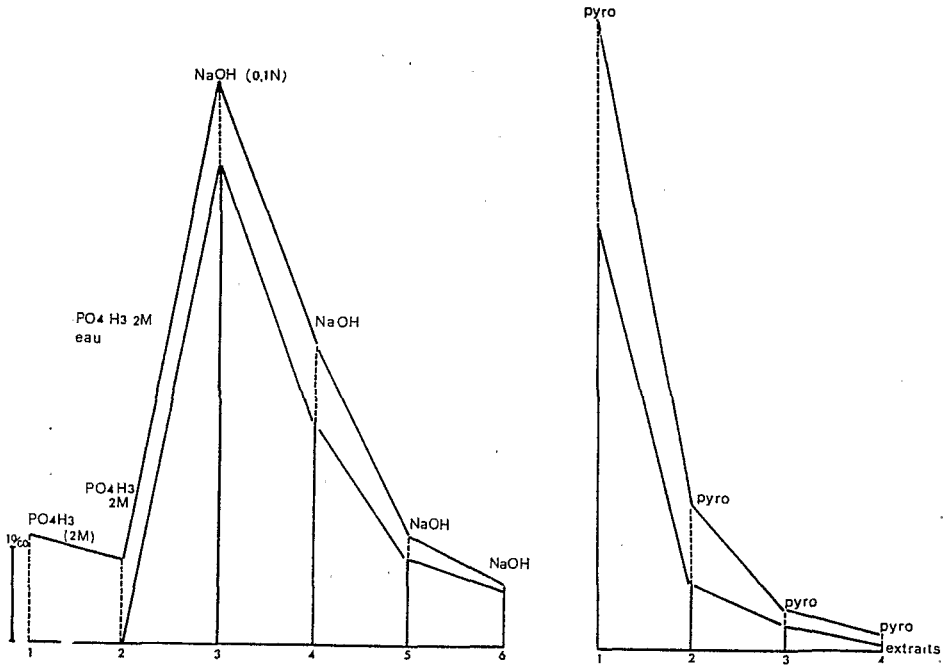
Comparaison des extraits ultérieurs (2-3-4 soude, 2-3-4 pyrophosphates (tableau 8).

Les traitements 2, 3 et 4 extraient des quantités peu différentes d'acides fulviques dans la soude et le pyrophosphate.

Par contre, les quantités d'acides humiques extraites par la soude sont beaucoup plus importantes que dans le pyrophosphate.

Les petites quantités de matières organiques légères ayant été en majeure partie éliminées au cours des premiers traitements acides, il ne peut donc s'agir de phénomènes de néosynthèse humique, mais de dissolution plus poussée de certaines formes humiques.

Dans les sols acides, au cours de traitements successifs, la soude semble donc avoir un pouvoir d'extraction sur les acides humiques plus important que le pyrophosphate dans les dernières phases de l'extraction. Les acides fulviques sont comparables dans les deux techniques.



AH = 8,92 C °/₀₀.
AF = 4,03 C °/₀₀.

AH = 5,51 C °/₀₀.
AF = 3,25 C °/₀₀.

GRAPHIQUE 6. — *Extraits humiques à la soude après traitement acide* (figure de gauche). *Extraits humiques au pyrophosphate sans traitement acide* (figure de droite)

TABLEAU 9. — *Comparaison d'un extrait unique à la soude avec ou sans prétraitement acide, et d'un extrait unique au pyrophosphate*

		NaOH 0,1 N	direct
C ‰	AF	1,09	
	AH	11,4	
	Mat. Humiques	12,49	
		pyro-phosphate 0,1 M	direct
C ‰	AF	4,26	
	AH	8,49	
	Mat. Humiques	12,75	

	- Prétraitement acide -				
	PO_4H_3 2 M 1	PO_4H_3 2 M 2	PO_4H_3 2 M 3	NaOH 0,1 N	Total
C ‰ AF	1,10	0,71	non dosé	0,91	2,72
C ‰ AH	0	0	0	7,52	7,52
	Mat. Humiques				10,24

2.2.2.2. **Essai sur sol hydromorphe (Kc 431).**

Cet essai a été effectué pour étudier l'effet de néosynthèse éventuel d'acides humiques, car l'échantillon est assez riche en matière organique légère (environ 0,8 %).

Trois traitements ont été comparés : pyrophosphate direct, soude directe, soude après prétraitement phosphorique.

Dans les deux extraits alcalins (soude et pyrophosphate) en contact direct avec la matière organique non transformée, il y a davantage d'humus total extrait qu'après le prétraitement acide qui enlève la quasi totalité de cette matière légère (12,49 et 12,75 contre 10,24). On peut donc supposer qu'il y a néosynthèse d'humus dans les deux premiers cas.

Dans le cas du pyrophosphate cette néosynthèse porte essentiellement sur les acides fulviques. Dans le cas de la soude, ce sont les acides humiques qui sont en excès. Il semble dans le cas de la soude y avoir transformation des acides fulviques en acides humiques puisque la somme reste constante.

Extraits ultérieurs (tableau 10).

Dans les extraits ultérieurs on retrouve les faits exposés dans le sol ferrallitique, c'est-à-dire que la soude extrait mieux les acides humiques que le pyrophosphate, mais on ne peut plus parler de néosynthèse.

TABLEAU 10. — *Comparaison des extraits humiques renouvelés, de rang 2 - 3 et 4 par le pyrophosphate et par la soude avec ou sans traitement acide*

		Pyrophosphate direct			Soude directe		
		Pyro 2	Pyro 3	Pyro 4	Soude 2	Soude 3	Soude 4
C ‰	AF	0,86	0,27	0,08	1,3	0,33	0,29
	AH	1,24	0,33	0,11	2,5	1,06	0,49

		Soude après traitement acide		
		Soude 2	Soude 3	Soude 4
C ‰	AF	1,1	0,18	0,05
	AH	2,75	1,49	0,56

Les extraits 2, 3 et 4 donnent les mêmes chiffres avec la soude directe et avec la soude après traitement acide. Les néosynthèses ne se produisent donc que dans le premier extrait et non dans les extraits ultérieurs.

2.2.2.3. **Conclusion concernant les sols acides.**

Dans les sols acides, la soude a un pouvoir d'extraction de l'humus plus important que le pyrophosphate ; la différence porte surtout sur les acides humiques, en particulier au cours des dernières extractions.

Dans les sols contenant de la matière légère, le prétraitement phosphorique élimine les résidus végétaux, et diminue les néosynthèses d'acides fulviques ou d'acides humiques qui se produisent avec le pyrophosphate ou avec la soude employés directement.

III. — DETERMINATION DE L'HUMINE.

Le carbone total a été dosé sur le résidu minéral des divers extraits à la soude et pyrophosphate après dessiccation.

1° Sols calcaires :

TABLEAU 11. — *Comparaison des matières humiques, de l'humine et du carbone total*

Echantillon		C ‰ total - dosé -	C ‰ Mat. humique	C ‰ humine	Somme C ‰ total calculé
1351	extrait soude ou pyrophosphate	11,3	3,9	8	11,9
1031		17	7,4	10	17,4

Ces sols ne contiennent pratiquement pas de matière légère. Les totaux ne correspondent qu'approximativement en raison du grand nombre de dosages amenant quelques erreurs.

2° Sols ferrallitiques :

TABLEAU 12. — *Comparaison des matières humiques, de l'humine et du carbone total*

Echantillon		C ‰ total - dosé -	C ‰ Mat. humique	C ‰ humine	Somme C ‰ total calculé
Ka 541	Pyro	29,5	8,76	22	30,7
Ka 541	Soude	29,5	12,95	18	30,9

Les totaux ne sont qu'approximatifs (ils sont encore la somme de nombreux dosages) mais ils montrent que l'augmentation de la matière humique dans la soude correspond à la diminution de l'humine, c'est donc bien une meilleure extraction de formes peu solubles d'humus et non une néosynthèse.

COMPARAISON DE PLUSIEURS METHODES DE DETERMINATION DE L'HUMINE.

La rapidité et la précision des analyses ont été augmentées en mélangeant les divers extraits acides d'une part, et alcalins d'autre part, de façon à n'avoir qu'un seul dosage de matière humique sur chaque extrait.

Sur un sol ferrallitique de République Centrafricaine (R.C.A. - E 14), plusieurs méthodes d'extraction différentes ont été comparées avec la méthode DUCHAUFOUR (comportant une séparation densimétrique aux liquides organiques (alcool bromoforme) suivie de plusieurs extraits à différents pH sur chaque fraction : pyrophosphate à pH = 7, pyrophosphate à pH = 10 et soude).

Ces méthodes sont les suivantes :

a) Extraits successifs au pyrophosphate de soude direct ;

b) Extraits successifs à la soude après un prétraitement à l'eau ;

c) Extraits successifs à la soude après prétraitement acide phosphorique et lavage eau ;

d) Méthode DUCHAUFOUR ;

e) Prétraitement acide suivi d'extraits au pyrophosphate et d'un extrait à la soude.

Les extraits sont poursuivis jusqu'à obtention de liquides peu colorés. En moyenne, cela correspond à quatre extraits alcalins successifs.

TABLEAU 13. — *Comparaison de différentes méthodes d'extraction des matières humiques et de détermination de l'humine (échantillon* E 14)

	C ‰ AH	C ‰ AF	AF / AH	C ‰ Humine	S	C ‰ Humus liquides organiques	C % Total	C ‰ Matières légères par différence
a) Pyrophosphate direct	2,34	1,46	0,62	10	13,8		17,4	3,6
b) Soude après traitement à l'eau	3,24	1,76	0,55	8	13		17,4	4,4
c) Soude après traitement phosphorique	4,16	2,72	0,66	7,1	13,98		17,4	3,42
								C ‰ Matières légères dosées
d) DUCHAUFOUR 1	3,21	2,13	0,66	6,6	11,94	1,63	17,4	3,63
DUCHAUFOUR 2	3,24	1,79	0,55	7,1	12,13	1,62	17,4	3,63
e) Prétraitement phosphorique + 3 extraits pyro + 1 extrait soude	4,27	1,98						

TABLEAU 14. — *Comparaison de l'extrait humique total par différentes méthodes*

	C ‰		
	Matière humique totale	Extrait alcool-bromoforme	somme
Soude après extrait phosphorique	6,88	0	6,88
DUCHAUFOUR	5,03	1,62	6,65
Pyrophosphate et soude après extrait..... phosphorique	6,25	0	6,25

Dans le tableau 13 on constate que la soude après traitement acide, extrait plus d'humus qu'après traitement à l'eau, ou par le pyrophosphate direct (le prétraitement acide favorise donc l'extraction ; on retrouve ainsi les différences que l'on notait dans la méthode TIURIN). Les quantités d'humine du traitement acide phosphorique soude sont les plus proches de celles déterminées par la méthode DUCHAUFOUR (ces quantités sont en raison inverse de l'extraction de matière humique).

Dans le tableau 14 on constate que la somme des acides humiques et fulviques correspond aussi à la méthode DUCHAUFOUR si l'on ajoute les quantités dissoutes dans les liquides organiques (ac. hymatomélaniques). L'alternance pyrophosphate et soude après prétraitement acide donne des résultats voisins de la soude seule. Les matières légères sont déterminées par différence et correspondent à celles de la méthode DUCHAUFOUR.

En conclusion, en effectuant trois extraits à la soude, ou en alternant pyrophosphate et soude, après prétraitement du sol à l'acide phosphorique 2 M, on obtient la totalité des acides humiques et fulviques ; le carbone de l'humine dosé sur le résidu correspond à celui obtenu avec la méthode DUCHAUFOUR. La matière organique légère non décomposée peut être appréciée par différence avec le carbone total.

Détail de l'analyse par la méthode DUCHAUFOUR (tableau 15).

TABLEAU 15. — *Détail de l'analyse des matières humiques par la méthode DUCHAUFOUR*

	Matière Légère				Matière Lourde						Somme		Total
	Pyro pH= 7		Pyro pH = 10		Pyro pH = 7		Pyro pH = 10		Soude				
C ‰	AF	AH	AF	AH	AF	AH	AF	AH	AF	AH	AF	AH	MHT
Echant.1	0,18	0,08	0,03	0,13	1,15	0,46	0,37	0,99	0,40	1,55	2,13	3,21	5,34
Echant.2	0,18	0,08	0,04	0,13	1,05	0,5	0,29	0,98	0,23	1,55	1,79	3,24	5,03

% Matière < 2 d	% Matière organique		% Matière minérale
	non humifiée	humifiée	
2,1	0,65	0,070	1,28

Composition de la matière légère dans l'extraction aux liquides organiques (densité = 2)

IV. — APPLICATIONS PRATIQUES.

4.1. ETUDE DES FRACTIONS HUMIQUES SUR DES PARCELLES EXPERIMENTALES.

La technique de fractionnement a été appliquée à un essai sur parcelles réalisé par l'I.R.C.T. en République Centrafricaine. Deux parcelles sont des jachères sous savane

naturelle. Deux autres parcelles sont cultivées avec apport de fumier, paille et engrais. Deux autres parcelles sont des témoins en culture continue, sans fertilisants, à des stades différents de dégradation.

Le tableau 16 indique les valeurs de l'indice d'instabilité Is de HENIN, en fonction des divers traitements.

TABLEAU 16. — *Carbone des différentes fractions. Parcelle d'essai R.C.A.*

C ‰		AH	AF Soude	AF PO_4H_3	AF T	Humine	S	Carbone total	M.O. libre	Is HENIN
Savane	ES1	4,12	1,95	0,97	2,92	8,3	15,34	17,1	1,76	0,4
	ES3	3,86	1,64	0,81	2,45	7,7	14,01	15,6	1,59	0,4
Fumier Paille Engrais	E14	4,16	1,89	0,83	2,72	7,1	13,98	17,4	3,42	1,25
	E39	3,68	1,86	0,87	2,73	7,5	13,91	17,3	3,39	1,11
Essais Témoins	E7	3,23	1,56	0,96	2,52	4,5	10,25	11,4	1,15	2,45
	E28	2,20	1,27	0,85	2,12	3,4	7,72	8,5	0,78	3,41

La structure, qui est bonne sous jachère (ES 1, ES 3) se dégrade fortement dans les témoins cultivés sans restitution (E 7, E 28) ; elle demeure moyennement dégradée dans les parcelles avec paille et fumier (E 14, E 39).

Si l'on considère les teneurs en C total (T), on observe une forte diminution dans les témoins (E 7, E 28) correspondant aux mauvaises structures, par contre, dans les parcelles avec paille et fumier (E 14, E 39) la teneur en C total est identique à la jachère (ES 1, ES 3) malgré la forte augmentation de Is.

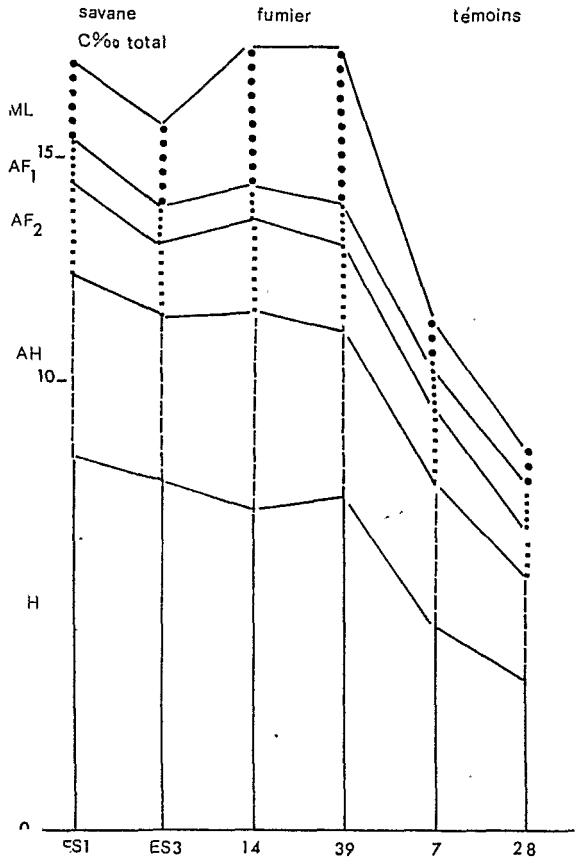
Il faut donc chercher d'autres critères plus sensibles pour expliquer les différences d'instabilité structurale entre fumier et jachère.

TABLEAU 17. — *Rapports caractéristiques. Parcelles d'essai R.C.A.*

	Humine / C Total	Mat. Hum. / C Total	Mat. Hum. / Humine	AF / AH	M.O. libre / C Total	AF / Humine
ES1	0,49	0,41	0,87	0,70	0,102	0,35
ES3	0,50	0,40	0,82	0,64	0,101	0,32
E14	0,41	0,40	0,96	0,66	0,200	0,39
E39	0,43	0,38	0,87	0,74	0,195	0,37
E7	0,39	0,51	1,27	0,78	0,100	0,56
E28	0,40	0,51	1,27	0,96	0,092	0,63

Les différentes fractions acides humiques, acide fulvique, humine, et même matière organique libre sont présentées tableau 16, ainsi que divers rapports caractéristiques, entre elles (tableau 17). Il apparaît en valeur absolue (tableau 16, graphique 7) une diminution assez nette de l'humine en fonction de la dégradation de la structure ; les acides humiques diminuent aussi mais dans de moindres proportions ; les acides fulviques totaux restent à peu près constants.

En valeur relative, en % du carbone total, l'humine diminue d'environ 10 % dans les parcelles cultivées par rapport aux parcelles en jachère, par contre le pourcentage de matière humique extraite tend à augmenter, dans les parcelles témoins les plus dégradées. La matière organique libre augmente dans les parcelles paille et fumier.



M L : Matière légère.
A F : Acide fulvique PO4 H3.
A F 2 : Acide fulvique Na OH.
A H : Acide humique.
H : Humine.

GRAPHIQUE 7. — *Fractionnement de la matière organique du sol dans des essais de longue durée en R.C.A. (I.R.T.C. Bambari). Fractions en ‰ de sol sec*

Le rapport caractéristique qui présente la meilleure relation avec l'augmentation de l'indice Is est $\frac{\text{acide fulvique}}{\text{humine}}$. Il faut noter également l'augmentation des rapports $\frac{\text{acide fulvique}}{\text{acide humique}}$, et $\frac{\text{matières humiques}}{\text{humine}}$.

En conclusion, la dégradation de la structure se manifeste par une diminution de la fraction humine, qui correspond à une augmentation de la fraction acide fulvique ; il semble donc y avoir passage d'une forme à l'autre. Les acides humiques qui sont intermédiaires conservent une certaine constance en valeur relative.

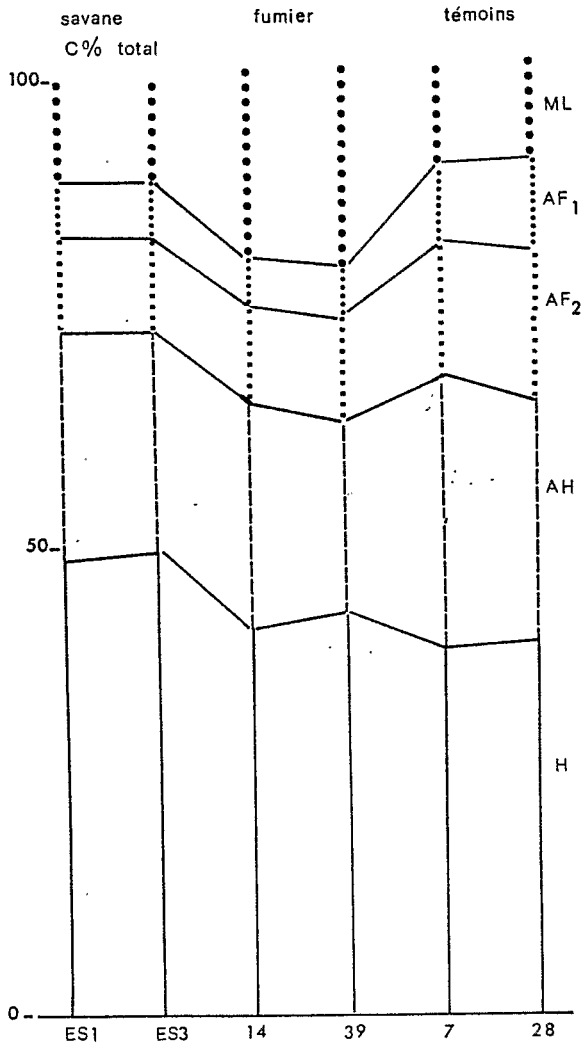
Des analyses au pyrophosphate sur des sols de stabilité variable avaient été présentées en 1964 par COMBEAU et QUANTIN, sur 42 échantillons de R.C.A., avec les corrélations statistiques suivantes :

$$Is = -2{,}01\ (C.\ total - C.M.H.) + 3{,}16 \qquad r = 0{,}727$$

$$Is = 0{,}26\ \frac{\text{acides fulviques}}{C\ total} - 0{,}65 \qquad r = 0{,}95$$

A l'époque on ne déterminait pas l'humine, mais la différence carbone total — carbone des matières humiques, est vraisemblablement en relation étroite avec la teneur en humine. Lorsqu'elle augmente, l'indice Is diminue.

L'augmentation de la teneur relative en acides fulviques, en corrélation avec la valeur de Is, confirme également nos résultats.



M L : Matière légère.
A F : Acide fulvique PO4 H3.
A F 2 : Acide fulvique Na OH.
A H : Acide humique.
H : Humine.

GRAPHIQUE 8. — *Fractionnement de la matière organique du sol dans des essais de longue durée en R.C.A. (I.R.T.C. Bambari). Fractions en pourcentage relatif du C total*

FRACTIONNEMENT DES ACIDES HUMIQUES PAR ELECTROPHORESE.

Le tableau 18 indique les pourcentages par rapport au carbone total des fractions humine, acide humique gris, intermédiaire, acide humique brun, obtenus par électrophorèse, et acide fulvique.

Nous comparons la moyenne des parcelles en jachère, la moyenne des parcelles avec paille, et les deux témoins. On constate que les principales différences jouent sur les deux extrêmes, humine qui diminue, et acide fulvique qui augmente ; mais également sur la composition des acides humiques, en particulier sur l'augmentation des acides humiques bruns ou mobiles ; il semble donc y avoir un phénomène général de dépolymérisation des humus qui affecte toutes les fractions, et montre bien le passage de l'une à l'autre.

4.2.1. **RAPPORTS C/N SUR LES SOLS DE L'ESSAI R.C.A.**

De même que le carbone, l'azote total a été dosé dans les divers extraits humiques, le résidu ou humine, et le sol total.

Sol total : Dans le sol ferrallitique de R.C.A. le rapport C/N est assez élevé, de l'ordre de 15.

TABLEAU 18. — *Fractionnement par électrophorèse des acides humiques. Parcelles d'essai R.C.A.*

% C Total		Humine	A H G	A H I	A H B	A Fulv.
Moyenne S_1 S_3	Savane	49,5	16,5	2,4	5,3	16,5
Moyenne E_{14} E_{39}	Fumier & Paille	42	14,25	2,37	6	16,25
E_7	Témoin 1	39,5	19	2,85	6,6	22
E_{28}	Témoin 2	40	16,5	3,2	6,9	25

TABLEAU 19. — *Evolution des fractions humiques par rapport à la jachère. Parcelles d'essai R.C.A.*

		Humine	A H G	A H I	A H B	A Fulv.
E_{14} - E_{39}	Fumier et paille	- 7,5	- 2,25	- 0,03	+ 0,7	- 0,25
E_7	Témoin 1 et paille	- 10	+ 2,5	+ 0,4	+ 1,3	+ 5,5
E_{28}	Témoin 2 et paille	- 9,5	0	+ 0,8	+ 1,6	+ 8,5

TABLEAU 20. — *Rapport C/N des différents extraits. Parcelles d'essai R.C.A.*

		Extrait humique			Culot - Humine -			Sol Total		
		C	N	C/N	C	N	C/N	C	N	C/N
Jachère	S_1	6,07	0,39	15,5	8,3	0,64	12,9	17,1	1,12	15,2
	S_3	5,5	0,43	12,7	7,7	0,5	15,2	15,6	0,93	16
Fumier & Paille	E_{14}	6,05	0,52	11	7,1	0,47	15	17,4	1,17	15
	E_{39}	5,54	0,42	13,2	7,5	0,49	15,3	17,3	1,16	15
Témoins	E_7	4,68	0,38	12,3	4,5	0,25	18	11,4	0,8	14,5
	E_{28}	3,47	0,23	15,1	3,4	0,13	26	8,5	0,5	17,5

TABLEAU 21. — *Rapport C/N. Comparaison des divers extraits. Echantillons E 14 et Ka 541*

(Echantillon E_{14})	Extrait humique			Humine		
	C ‰	N ‰	C/N	C ‰	N ‰	C/N
Pyrophosphate direct	3,8	0,44	8,6	10	0,87	11,8
Soude - prétraitement eau	5,01	0,48	13	8	0,6	13
Soude - prétraitement phosphorique	6,05	0,52	15	7,1	0,47	15
(Echantillon Ka 541)						
Pyrophosphate direct	8,2	0,52	16	23,8	2,13	11,2
Soude après prétraitement acide	11,85	0,98	12	18	1,04	17,3

Extrait humique : Dans les extraits humiques, le rapport C/N est du même ordre que dans le sol total, mais dans certains cas il est plus faible. Au cours de la dégradation du sol, l'azote diminue dans les mêmes proportions que le carbone ; il n'y a pas augmentation de C/N.

Humine : Par contre dans le résidu ou humine, on observe dans les sols les plus dégradés une perte plus importante d'azote que de carbone, d'où augmentation nette du C/N (échantillons témoins E 7 et E 28). Comme l'humine représente 40 % de la matière organique totale, l'augmentation peut se manifester sur le sol total, les sols tropicaux dégradés ont souvent un rapport C/N très élevé.

4.2.2. DIVERS EXTRAITS.

Si l'on compare les extraits au pyrophosphate ou à la soude, le rapport C/N des extraits humiques est assez variable, et peut dépendre de l'extraction plus ou moins complète ou partielle.

En ce qui concerne l'humine, les résultats sont plus sûrs, puisque lorsqu'on épuise le culot de centrifugation avec la soude le rapport C/N augmente. La fraction de l'humine la plus stable semble donc riche en carbone et pauvre en azote.

V. — CONCLUSION.

Le traitement du sol, calcaire ou acide, par l'acide phosphorique 2 M, suivi de plusieurs extraits à la soude, ou en alternant pyrophosphate et soude, permet une extraction assez complète de la matière humique, et dont les résultats paraissent assez reproductibles, et globalement identiques à ceux de la méthode DUCHAUFOUR. La matière légère extraite au cours du prétraitement acide peut être évaluée directement ou par différence. La fraction insoluble ou humine est obtenue en dosant le carbone total du résidu minéral.

Une application a des essais d'évolution du sol montre l'importance de la fraction humine dans la stabilité structurale du sol. Cette fraction est sensible à la dégradation, sa diminution amène une augmentation des acides fulviques, alors que les acides humiques varient dans de moindres proportions.

Ce passage d'une forme d'humus à une autre est confirmé par le fractionnement par électrophorèse.

Enfin il semble que les formes de l'humine les plus résistantes à la dégradation ont un rapport C/N élevé.

Reçu pour publication, juillet 1970.

Bibliographie

TIURIN I.V. (1951). — Vers une méthode d'analyses pour l'étude comparative des constituants de l'humus des sols (en Russe). Acad. Sci. U.R.S.S. Trav. Inst. Sol Dokatchaiev, 38-32 pages.

DUCHAUFOUR Ph. et JACQUIN F. (1963). — Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques, contrôlés par l'électrophorèse. *Ann. Agron.* 14 (6), pp. 885-918.

DUCHAUFOUR Ph. et DOMMERGUES Y. (1963). — *Etude des composés humiques de quelques sols* tropicaux et subtropicaux. *Sols Africains,* vol. 8, n° 1, janvier, pp. 5-23.

DUCHAUFOUR Ph. et JACQUIN F. (1966). — Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bulletins de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Nancy.* Tome 8, fasc. 1.

THOMANN Ch. (1963). — Quelques observations sur l'extraction de l'humus des sols. Méthode au pyrophosphate de sodium. *Cahiers de Pédologie O.R.S.T.O.M.,* n° 3, pp. 43-71.

THOMANN Ch. (1964). — Les différentes fractions humiques de quelques sols tropicaux de l'Ouest africain. *Cahiers de Pédologie O.R.S.T.O.M.,* vol. 2, fascicule 3, pp. 48-79.

COMBEAU A. et QUANTIN P. (1964). — Observations sur les relations entre stabilité structurale et matière organique dans quelques sols d'Afrique Centrale. *Cahiers O.R.S.T.O.M. Pédologie,* tome II, n° 1.

DABIN B. (1966). — Etude qualitative des acides humiques tropicaux par électrophorèse sur papier. *Ronéo O.R.S.T.O.M.,* S.S.C. Bondy, 11 pages.

DABIN B. (1967). — La matière organique dans les sols ferrugineux tropicaux. Réunion des pédologues, oct. 1967, *ronéo O.R.S.T.O.M.*, S.S.C. Bondy, 9 pp., fig.

DABIN B. et THOMANN Ch. (1970). — Etude comparative de deux méthodes de fractionnement des composés humiques (méthode Tiurin et méthode électrophorétique). Initiation et documentation technique, *O.R.S.T.O.M.*, n° 16.

DUPUIS J., FOURNIER B. et JAMBU P. (1967). — Note sur l'utilisation de l'électrophorèse sur papier en vue du dosage des divers composés humiques des sols. *Bulletin de l'Association Fançaise pour l'Etude du Sol*, nov. 1967, pp. 5-15.

JUSTE C. et DELAS Y. (1968). — Influence de l'addition de l'aluminium, du fer, du calcium, du magnésium et du cuivre sur la mobilité électrophorétique, le spectre d'absorption infra-rouge et la solubilité des composés humiques. *Ann. Agron.* 18 (4), pp. 403-427.

EXTRACTION METHOD OF HUMIC SOIL COMPOUNDS

SUMMARY

The extraction of humic soil-compounds, is realized by successive treatments, by several reagents.

— *Phosphoric acid* (2 M — H_3PO_4) *extracts fulvic acids and low density organic matter;*

— 0,1 M *Sodium Pyrophosphate* (Na_4 P_2O_7);

— 0,1 N *Sodium Hydroxide* (OH Na).

Extracts humic acids and bounded fulvic acids.

The reactions with the different reagents are renewed just until the solutions become colorless.

The solid residue contains the insoluble fraction or « Humin ».

The method is applied to various tropical soils; the results are compared with DUCHAUFOUR's method.

The « humin » fraction diminishes mors rapidly than the humic acid fraction during soil degradation.

The fulvic acid fraction varies little.